

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2001-236973

(43)Date of publication of application : 31.08.2001

(51)Int.CI.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2000-  
046541

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES &  
DEV LAB INC  
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 23.02.2000

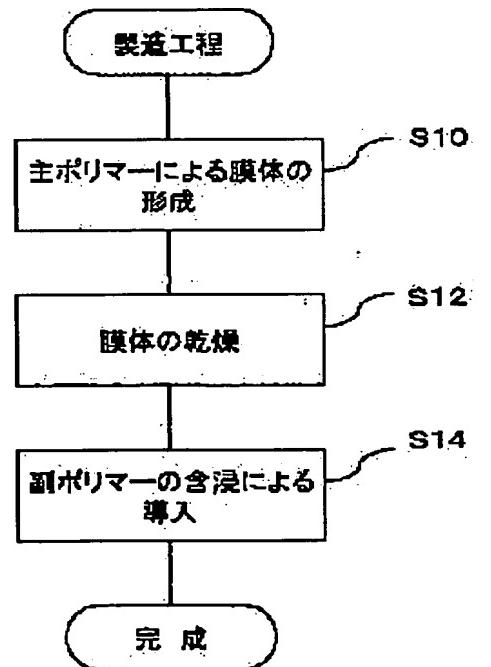
(72)Inventor : TANIGUCHI TAKUMI  
NAKANO MITSURU  
KAWAKADO MASAYA  
MORIMOTO TOMO  
HASEGAWA NAOKI

## (54) SOLID HIGH POLYMER ELECTROLYTIC FILM AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid high polymer electrolytic film with good proton conductivity in a high-temperature and low-humidity condition.

SOLUTION: The film having proton conductivity, formed of a main acidic polymer for forming the electrolytic film is dried with a hot air (S12) and immersed in a basic polymer solution for impregnating the film with the basic polymer (S14) to form the solid high polymer electrolytic film. The most basic polymer is introduced into a portion of the main polymer, functioning as a proton conductive path, for carrying the conduction of proton. The solid high polymer electrolytic film which contains the basic polymer for carrying the conduction of the proton has more proton conductivity even at a high temperature over a water boiling point in a low-humidity condition than in the case of the conduction of the proton as hydrate.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.07.2002

[Date of sending the examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-236973

(P2001-236973A)

(43) 公開日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(51) Int.Cl'

H 01 M 8/02  
8/10

識別記号

F I

H 01 M 8/02  
8/10

マーク (参考)

P 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数19 O.L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-46541(P2000-46541)

(22) 出願日 平成12年2月23日 (2000.2.23)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 谷口 拓未

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動  
車株式会社内

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

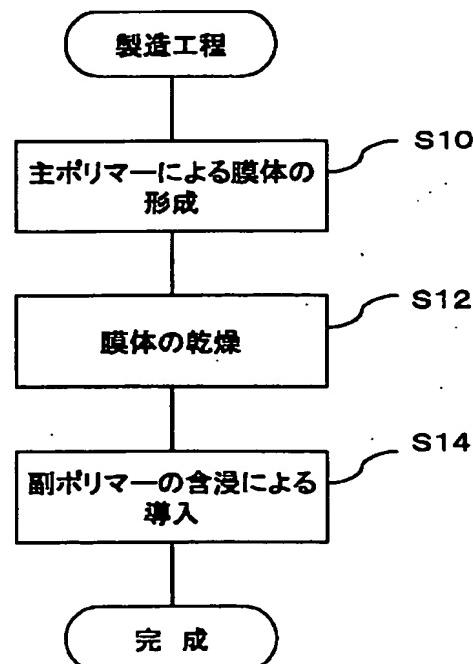
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子電解質膜において高温低湿状態で  
良好なプロトン伝導性を得る。

【解決手段】 プロトン伝導性を有し電解質膜を形成す  
る酸性の主ポリマーにより形成された膜を熱風乾燥し  
(S12)、これを塩基性ポリマーの溶液に浸漬するこ  
とにより膜に塩基性ポリマーを含浸させて(S14)、  
固体高分子電解質膜とする。この塩基性ポリマーは、主  
ポリマーのプロトン伝導バスとして機能する部位にその  
多くが導入され、プロトンの伝導を担う。この固体高分  
子電解質膜は、プロトンが水和物として伝導するものに  
比して、塩基ポリマーがプロトンの伝導を担うから、低  
湿状態で水の沸点を超える高温度でも良好なプロトン伝  
導性を呈する。



## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質膜およびその製造方法に関し、詳しくは、固体高分子型燃料電池の電解質として用いられる固体高分子電解質膜およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種の固体高分子電解質膜としては、酸性のパーカルオロ系酸ポリマーに塩基性のポリエチレンオキシドポリマーを混合したものが提案されている（例えば、特願平10-249463号など）。この電解質膜は、酸性のパーカルオロ系酸ポリマーの溶液と塩基性のポリエチレンオキシドポリマーの溶液とを混合してなる混合溶液を用いて形成されており、高温低湿状態において良好なプロトン伝導性を呈する、とされている。

【0003】また、他の固体高分子電解質膜としては、塩基性ポリマーにリン酸を含浸させてなるものも提案されている（例えば、特表平11-503262号公報など）。この電解質膜でも、高温低湿状態において良好なプロトン伝導性を呈する、とされている。

【0004】上述の電解質膜は、プロトン伝導性が解離したプロトンの水和による泳動で行なわれるものでは水の存在が不可欠となると共に水の沸点を超える温度では良好なプロトン伝導性が得られない点を鑑み、解離したプロトンの伝導を水和の形態以外で行なうものである。なお、高温低湿状態とは、水の沸点を超える温度で相対湿度100%未満の状態をいう。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、燃料電池の高性能化のために電解質膜として用いられる固体高分子電解質膜に対して更なるプロトン伝導性の向上が望まれている。また、後者の固体高分子電解質膜には、その使用に伴ってプロトン伝導性が低下する問題もあつた。

【0006】本発明の固体高分子電解質膜は、プロトン伝導性を向上させることを目的の一つとする。また、本発明の固体高分子電解質膜は、高温低湿状態で良好なプロトン伝導性を得ることを目的の一つとする。本発明の固体高分子電解質膜の製造方法は、高温低湿状態で良好なプロトン伝導性を呈する固体高分子電解質膜を製造することを目的の一つとする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】本発明の固体高分子電解質膜およびその製造方法は、上述の目的の少なくとも一部を達成するために以下の手段を探った。

【0008】本発明の第1の固体高分子電解質膜は、固体高分子型燃料電池の電解質膜として用いられる固体高分子電解質膜であつて、酸性または塩基性部位を持つ主ポリマーに、主ポリマーと共に酸／塩基複合構造を作る

ことが可能な副ポリマーを、主ポリマーの酸性または塩基性部位以外の部位に対して多く導入してなることを要旨とする。

【0009】この本発明の第1の固体高分子電解質膜では、主ポリマーと副ポリマーとにより酸／塩基複合構造を作り、副ポリマーがプロトン伝導を担う。このとき、副ポリマーは、主ポリマーの酸性または塩基性部位以外の部位に対して多く導入されるから、均等に導入されているものに比して良好なプロトン伝導性を示すことができる。また、副ポリマーがプロトン伝導を担うから、水がプロトン伝導を担う場合に比して高温低湿状態でも良好なプロトン伝導性を得ることができる。

【0010】本発明の第2の固体高分子電解質膜は、固体高分子型燃料電池の電解質膜として用いられる固体高分子電解質膜であつて、酸性または塩基性部位を持つ主ポリマーにより形成された膜体に、主ポリマーと共に酸／塩基複合構造を作ることが可能な副ポリマーを含浸させてなることを要旨とする。

【0011】この本発明の第2の固体高分子電解質膜では、主ポリマーと副ポリマーとにより酸／塩基複合構造を作り、副ポリマーがプロトン伝導を担う。この副ポリマーは、含浸により主ポリマーに導入されるため、主ポリマーの隙間に存在する。この主ポリマーの隙間はプロトン伝導に用いられるから、副ポリマーによるプロトンの伝導は効率的に行なわれる。また、副ポリマーがプロトン伝導を担うから、水がプロトン伝導を担う場合に比して高温低湿状態でも良好なプロトン伝導性を得ることができる。

【0012】こうした本発明の第1または第2の固体高分子電解質膜において、前記主ポリマーは、膜形状を維持するための酸性または塩基性部位を含まない骨格部分と、酸性または塩基性部位からなる部分とに分かれている構造を持つポリマーであるものとすることもできる。この構造の本発明の第1または第2の固体高分子電解質膜において、前記主ポリマーは、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基あるいはボロン酸基を持つ高分子からなるものとすることもできる。

【0013】こうした主ポリマーがスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基あるいはボロン酸基を持つ高分子からなるものである構造の本発明の第1または第2の固体高分子電解質膜において、前記主ポリマーは、パーカルオロスルホン酸型ポリマーであるものとしたり、エチレンーテトラフルオロエチレンーグラフトーポリスチレンスルホン酸型ポリマーであるものとすることもできる。

【0014】また、主ポリマーがスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基あるいはボロン酸基を持つ高分子からなるものである構造の本発明の第1または第2の固体高分子電解質膜において、前記副ポリマーとしては、ガラス転移温度が150℃以下のポリマーであるもの

法によれば、高温低湿状態でも良好なプロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜を製造することができる。なお、この製造方法により製造された固体高分子電解質膜は、主ポリマーと副ポリマーとにより酸／塩基複合構造を作り、副ポリマーがプロトン伝導を担う。

#### 【0026】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を実施例を用いて説明する。図1は、本発明の一実施例である固体高分子電解質膜20のプロトン伝導の様子を模式的に示す模式図である。実施例の固体高分子電解質膜20は、固体高分子型燃料電池の電解質膜として用いられるものであり、図示するように、プロトン伝導性を有する酸性の主ポリマー（例えば、スルホン酸型ポリマーなど）22により形成された膜体に分子量が100以上でガラス転移温度が150℃以下好ましくは100℃以下の塩基性の副ポリマー（例えば、ポリプロピレングリコールなど）24を含浸により導入して構成されている。

【0027】実施例の固体高分子電解質膜20では、主ポリマー22から解離したプロトンは、副ポリマー24を伝導パスとして用いて移動する。このため、プロトンが水和物となって泳動する場合には、水の存在が不可欠であることから、水の沸点以下でなければ良好なプロトン伝導性が得られないが、実施例の固体高分子電解質膜20では、水の沸点を超える温度であっても良好なプロトン伝導性を得ることができる。

【0028】次に、実施例の固体高分子電解質膜20の製造の様子について説明する。図2は、実施例の固体高分子電解質膜20の製造工程の一例を示す製造工程図である。図示するように、実施例の固体高分子電解質膜20の製造は、まず、主ポリマー22により膜体を形成する工程から始まる（工程S10）。具体的には、主ポリマー22の溶液を板材などにキャストして膜体を形成するのである。次に、形成した主ポリマー22の膜体を熱風乾燥する（工程S12）。そして、乾燥した膜体を液状の副ポリマー24に浸漬して膜体に副ポリマー24を含浸させて（工程S14）、実施例の固体高分子電解質膜20を完成する。

【0029】こうして形成された実施例の固体高分子電解質膜20では、主ポリマー22の隙間に副ポリマー24が導入されている。主ポリマー22の隙間は、主ポリマー22から解離したプロトンの伝導パスとして用いられている、このプロトンの伝導を担う副ポリマー24がその隙間に導入されることにより、プロトンが水和物となって泳動する場合に比して、高温低湿状態でも良好なプロトン伝導性を示すのである。

【0030】以上説明した実施例の固体高分子電解質膜20では、水の沸点を超える温度でも良好なプロトン伝導性を得ることができる。また、副ポリマー24がプロトンで伝導を担うから、低湿状態でも良好なプロトン伝導性を得ることができる。しかも、副ポリマー24は、

プロトンの伝導パスに多く導入されるから、主ポリマー22の全体に均等に導入されるものに比して導入量に対するプロトン伝導性を向上させることができる。

【0031】実施例の固体高分子電解質膜20では、主ポリマー22として、プロトン伝導性を有する酸性の主ポリマーを用いたが、一般的な酸型高分子材料であれば如何なるものでもよい。明確なプロトン伝導パス構造を有するものや酸性度の高いもの（パーカルオロスルホン酸型ポリマーなど）は特に好適である。この酸性の主ポリマー22には、溶液作製が困難で塩基性ポリマーとの溶液ブレンドが困難なもの（架橋したポリスチレンスルホン酸膜（架橋PS-t-S膜）やエチレン-テトラフルオロエチレン-グラフト-ポリスチレンスルホン酸膜（ETFT-g-PS-t-S膜）など）も用いることができる。また、電解質としての性質を有すればよいから、主ポリマー22として塩基性ポリマー、例えばエーテル結合やポリエチレンイミンなどのイミン結合を持つもの、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどが有する水酸基やアミノ基、ポリホスホネートなどが有するホスホネート基など一般的な塩基性の官能基を有するポリマーを用いることもできる。

【0032】実施例の固体高分子電解質膜20では、副ポリマー24として、分子量が100以上でガラス転移温度が150℃以下好ましくは100℃以下の塩基性の副ポリマーを用いたが、分子運動性が高く膜体からの離脱が少ない塩基性ポリマーであれば如何なるものでもよい。ここで、分子量が100以上としているのは、含浸させた副ポリマー24の膜体からの離脱を防止するためである。また、ガラス転移温度が150℃以下好ましくは100℃以下としているのは、副ポリマー24を膜体に含浸させる際に副ポリマー24は液状である必要があるからである。なお、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール、ポリエチレンイミンなどは分子運動性がよいから特に好適である。ポリホスホネートなどは塩基性サイトが多いから特に好適である。また、副ポリマー24は、膜体としての主ポリマー22に塩基性ポリマーを用いたときには、この主ポリマー22と極性が異なる必要があるから、酸性ポリマーを用いる必要がある。この場合、酸性ポリマーとしては、分子運動性が高く膜体からの離脱が少ない塩基性ポリマーであれば如何なるものでもよい。

【0033】次に、実施例の固体高分子電解質膜20の定性的な性質について説明する。図3は、実施例の固体高分子電解質膜20として副ポリマー24にポリプロピレングリコール（PPG）を用いると共に主ポリマー22に既存の酸型ポリマーを用いた際の無水状態における温度とプロトン伝導度との関係を示すグラフである。既存の酸型ポリマーとしては、パーカルオロスルホン酸型ポリマー（デュポン社製のNaftion膜）と、炭化水素系スルホン酸型ポリマー（A膜、B膜）とを用

## 【0041】B. 評価の方法と評価

実施例1～6および比較例1、2の各固体高分子電解質膜をプロトン伝導度測定用のジグ（電極間距離1.0m）に固定し、セパラブルフラスコ中、窒素気流下で交流2端子法（10kHz）を用いて電気抵抗を測定することにより各固体高分子電解質膜のプロトン伝導度とし

た。なお、前述の図3および図4のグラフも同一の条件で温度を変化させながら電気抵抗を測定することにより求めた。また、副ポリマーの導入量は、導入の前後の膜の重量の偏差とした。実験結果を次表に示す。

## 【0042】

【表1】

サンプル	組成	導入方法	導入量 (%)	プロトン伝導度@150°C (S/cm)
実施例1	Nafion/PPG	ドープ	70	$1.5 \times 10^{-3}$
実施例2	Nafion/PEI	ドープ	45	$1.7 \times 10^{-3}$
実施例3	Nafion/ポリリン酸	ドープ	40	$5.7 \times 10^{-3}$
実施例4	ETFE-g-PSt-S/PPG	ドープ	59	$3.0 \times 10^{-4}$
実施例5	ETFE-g-PSt-S/PEI	ドープ	50	$9.6 \times 10^{-4}$
実施例6	Nafion/架橋PEI	ドープ	45	$1.4 \times 10^{-3}$
比較例1	Nafion/PEG	溶液ブレンド	66	$3.0 \times 10^{-5}$
比較例2	Nafion/PPG	溶液ブレンド	66	$5.0 \times 10^{-5}$

【0043】表から解るように、各実施例1～6の固体高分子電解質膜は、150°Cの無水状態で比較例1、2に比して10～100倍程度の良好なプロトン伝導性を示している。実施例6の固体高分子電解質膜の実験結果から解るように、導入した副ポリマー24を架橋反応によって主ポリマー22中に固定した場合でも、架橋反応を施さなかったものと同様なプロトン伝導性を示す。このように導入した副ポリマー24を架橋反応によって主ポリマー22中に固定するものとすれば、副ポリマー24の主ポリマー22からの離脱を防止することができると共に膜の剛性を高め、より高温における使用を可能とすることができる。

【0044】以上詳細に説明した実施例の固体高分子電解質膜20では、固体高分子型燃料電池の電解質膜として用いる場合を想定して説明したが、電解質膜を用いてプロトン伝導を行なう如何なる装置にも適用できる。

【0045】以上、本発明の実施の形態について実施例を用いて説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる形態で実施し得ることは勿論である。なお、本出願中の「含浸」にはドープすることを含

むものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例である固体高分子電解質膜20のプロトン伝導の様子を模式的に示す模式図である。

【図2】 実施例の固体高分子電解質膜20の製造工程の一例を示す製造工程図である。

【図3】 実施例の固体高分子電解質膜20として副ポリマー24にポリプロピレングリコールを用いると共に主ポリマー22に既存の酸型ポリマーを用いた際の無水状態における温度とプロトン伝導度との関係を例示するグラフである。

【図4】 実施例の固体高分子電解質膜20において副ポリマー24にポリプロピレングリコールを用いた場合と副ポリマー24にポリエチレンイミンを用いた際の無水状態における温度とプロトン伝導度との関係を例示するグラフである。

## 【符号の説明】

20 固体高分子電解質膜、22 主ポリマー、24 副ポリマー。

は、主ポリマーと副ポリマーとにより酸／塩基複合構造を作り、主または副ポリマーのうちの塩基性部位をもつポリマーがプロトン伝導を担う。

## 【手続補正3】

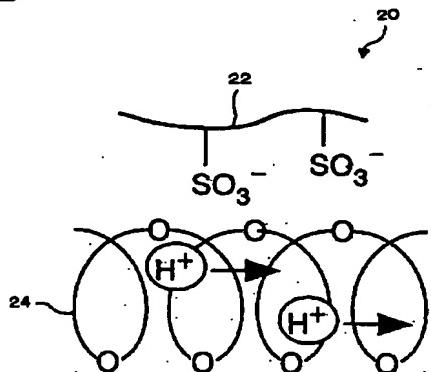
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中野 充

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 川角 昌弥

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 森本 友

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 長谷川 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 5H026 AA06